

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-192246

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl. C23C 16/52  
G02B 1/10

(21)Application number : 11-006673

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1999

(72)Inventor : YUASA MOTOKAZU  
YARA TAKUYA  
NISHIGUCHI NAOKI

(30)Priority

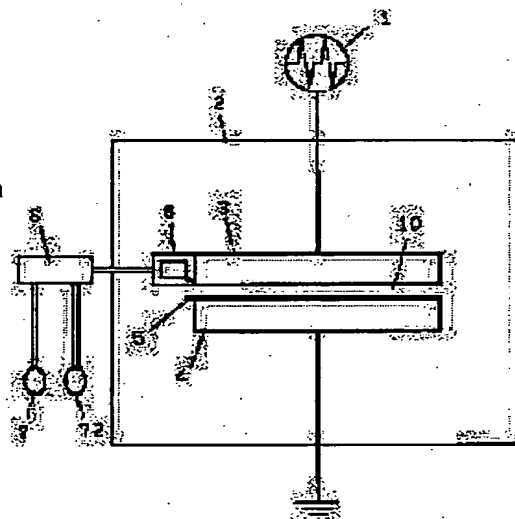
Priority number : 10295172 Priority date : 16.10.1998 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF FUNCTIONALLY GRADIENT MATERIAL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a functionally gradient material capable of continuously coating a functionally gradient thin film even in the case of a long substrate, also capable of forming a thin film at a high speed by executing plasma discharge in the vicinity of the atmospheric pressure without requiring a vacuum of a high degree.

**SOLUTION:** Under pressure in the vicinity of the atmospheric pressure, a base material 5 is arranged on the space between a pair of counter electrodes 3 and 4, pulselike voltage in which voltage rising time is  $\leq 100$   $\mu$ s, and electric field strength is 1 to 100 kV/cm is applied on the space between the counter electrodes 3 and 4, and, at the time of executing discharge plasma treatment,  $\geq$ two or more kinds of different gases for treatment are fed to the discharge space 10 while the mixing ratio is continuously changed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-192246  
(P2000-192246A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

C 2 3 C 16/52

C 2 3 C 16/52

2 K 0 0 9

G 0 2 B 1/10

G 0 2 B 1/10

Z 4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-6673

(22)出願日 平成11年1月13日(1999.1.13)

(31)優先権主張番号 特願平10-295172

(32)優先日 平成10年10月16日(1998.10.16)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72)発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72)発明者 西口 直樹

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

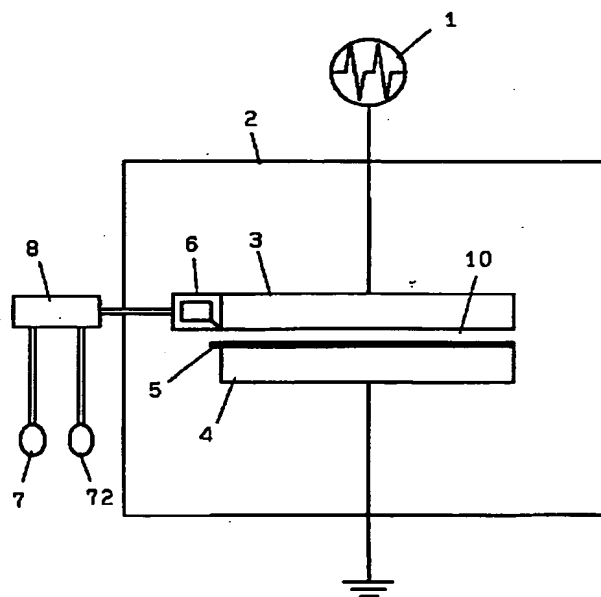
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 傾斜機能材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 長尺基材でも連続的に傾斜機能薄膜を被覆でき、且つ、高度の真空度を必要とせず、大気圧近傍でプラズマ放電を行うことにより、高速で薄膜を形成できる傾斜機能材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下で、一対の対向電極3、4間に基材5を配置し、該対向電極間3、4に電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1~100kV/cmのパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、放電空間10中に2種以上の相異なる処理用ガスを、その混合比率を連続的に変化させながら供給する。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】大気圧近傍の圧力下で、一対の対向電極間に基材を配置し、該対向電極間に電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim 100\text{kV}/\text{cm}$ のパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、放電空間中に2種以上の相異なる処理用ガスを、その混合比率を連続的に変化させながら供給することを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

【請求項2】大気圧近傍の圧力下で、一対の対向電極間に基材を配置し、該対向電極間に電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim 100\text{kV}/\text{cm}$ のパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、処理時間中に2種以上の相異なる処理用ガスのうち、少なくとも一の処理用ガスで満たされた放電空間中に他の処理用ガスを供給して置換させながら供給することを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

【請求項3】大気圧近傍の圧力下で、一対の対向電極間に基材を連続的に移動するように配設し、該対向電極間に処理用ガスを導入するとともに、電圧立ち上がり時間が10大気圧近傍の圧力下で、一対の対向電極間に基材が配置され、該対向電極間に電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim 100\text{kV}/\text{cm}$ のパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、放電空間中に2種以上の相異なる処理用ガスを、複数の処理用ガス導入部よりガス導入部毎に相異なった比率で供給することを特徴とする傾斜機能材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、傾斜機能材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】傾斜機能材料は新しい概念に基づく材料であり、PVD、CVD等の気相合成法等を利用して製造された傾斜機能材料は、電気・磁気、光学、化学、生体・医学、航空・宇宙等の広い分野で応用が望まれている。上記傾斜機能材料は、クラック防止や基材への密着性の向上手段として効果的であることは公知である。そこで、近年、屈折率を連続的に変化させ新しい光学材料への応用が報告されつつある。

【0003】また、カラーディスプレイの普及に伴い、高い解像度が要求されており、光の干渉を利用した多層の蒸着膜やCVD膜を被覆した反射防止機能が付与されたものが実用化されている。しかし、これらの多層被覆膜による反射防止膜は、その形成コストが高いため、限られた高級品種のみに適用されているのが現状であり、高性能の反射防止膜を低コストで得ることが課題となっている。

【0004】例えば、プラスチック基材上にプラズマCVD法でハードコート層を形成するにあたり、プラステ

2

ック基材と接触する部位の屈折率が基材の屈折率と略等しく、厚さ方向に向かって連続的に低下させることにより反射率を広域にわたり減少させる方法（特開平7-56002号公報）が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の方法は、プラズマCVD法でハードコート層を形成するにあたり、高度の真空度が必要となり、量産化の妨げになるばかりでなく、長尺品に対応できないという欠点があり、かつ処理速度が遅いものであった。

【0006】さらに、大気圧近傍でプラズマ放電を行うと、基材への損傷が大きいため、耐熱性の低い基材上への薄膜形成には適用できなかった。

【0007】本発明は上記の課題を解決し、長尺基材でも連続的に傾斜機能薄膜を被覆でき、且つ、高度の真空度を必要とせず、大気圧近傍でプラズマ放電を行うことにより、高速で薄膜を形成できる傾斜機能材料の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の傾斜機能材料の製造方法（以下、「本発明1」という）は、大気圧近傍の圧力下で、一対の対向電極間に基材が配置され、該対向電極間に電圧立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ 以下、電界強度が $1\sim 100\text{kV}/\text{cm}$ のパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、放電空間中に2種以上の相異なる処理用ガスを、その混合比率を連続的に変化させながら供給するものである。

【0009】本発明1において大気圧近傍の圧力下とは、 $100\sim 800\text{Torr}$ の圧力下を指す。圧力調整が容易で、装置が簡便になる $700\sim 780\text{Torr}$ の範囲が好ましい。

【0010】本発明1において、一対の対向電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0011】さらに、通常、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において行われる。この場合プラズマが発生する放電空間は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極の間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間空間である。

【0012】上記固体誘電体の材質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

(3)

3

【0013】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1～50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でない。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させることが困難である。

【0014】本発明1において使用される基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明の表面処理方法によれば、様々な形状を有する基材の処理に容易に対応することができる。

【0015】本発明1においては、上記電極間に印加される電界がパルス化されたものであり電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1～100kV/cm、40ns～100μs、電界強度が1～100kV/cmとなされている。

【0016】図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(A)、(B)はインパルス型、波形(C)は方形波型、波形(D)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加する、いわゆる片波状の波形を用いてもよい。

【0017】本発明1におけるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際の処理用ガスの電離が効率よく行われる。パルスの立ち上がり時間が100μsを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。また、立ち上がり時間は速いほうがよいが、常圧でプラズマが発生する程度の大きさの電界強度を有し、かつ、立ち上がり時間が速い電界を発生させる装置には制約があり、現実的には40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは困難である。より好ましくは立ち上がり時間が50ns～5μsである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間を指すものとする。

【0018】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100μs以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、例えば、本発明の実施例で使用した電源装置では、立ち上がり時間と立ち上がり時間が同じ時間に設定できる。

【0019】さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。

【0020】パルス電界の周波数は、0.5kHz～100kHzであることが好ましい。0.5kHz未満で

4

あるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、1kHz以上であり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0021】また、上記パルス電界におけるパルス継続時間は、1～1000μsであることが好ましい。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3μs～200μsである。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図2中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、パルスが連続する時間をいう。図2(a)のような間欠型のパルスでは、パルス継続時間はパルス幅時間と等しいが、図2(b)のような波形のパルスでは、パルス幅時間とは異なり、一連の複数のパルスを含んだ時間をいう。

【0022】さらに、放電を安定させるためには、放電時間1ms内に、少なくとも1μs継続するOFF時間を有することが好ましい。

【0023】上記放電は電圧の印加によって行われる。電圧の大きさは適宜決められるが、本発明1においては、電極間の電界強度が1～100kV/cmとなる範囲にする。1kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、100kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。また、パルス電圧の印加において、直流を重ねてもよい。

【0024】図3に、このようなパルス電界を印加する際の電源のブロック図を示す。さらに、図4に、電源の等価回路図を示す。図4にSWと記されているのはスイッチとして機能する半導体素子である。上記スイッチとして500ns以下のターンオン時間及びターンオフ時間を有する半導体素子を用いることにより、上記のような電界強度が1～100kV/cmであり、かつ、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が100μs以下であるような高電圧かつ高速のパルス電界を実現することができる。

【0025】以下、図4の等価回路図を参照して、電源の原理を簡単に説明する。+Eは、正極性の直流電圧供給部、-Eは、負極性の直流電圧供給部である。SW1～4は、上記のような高速半導体素子から構成されるスイッチ素子である。D1～4はダイオードを示している。I<sub>1</sub>～I<sub>4</sub>は電流の流れ方向を表している。

【0026】第一に、SW1をONにすると、正極性の負荷が電流I<sub>1</sub>の流れ方向に充電する。次に、SW1がOFFになってから、SW2を瞬時にONにすることにより、充電された電荷が、SW2とD4を通してI<sub>3</sub>の方向に充電される。また次に、SW2がOFFになってから、SW3をONにすると、負極性の負荷が電流I<sub>2</sub>の流れ方向に充電する。次に、SW3がOFFになって

(4)

5

から、SW4を瞬時にONにすることにより、充電された電荷が、SW4とD2を通してI<sub>4</sub>の方向に充電される。上記一連の操作を繰り返し、図5の出力パルスを得ることができる。この回路の利点は、負荷のインピーダンスが高い場合であっても、充電されている電荷をSW2とD4又はSW4とD2を動作させることによって確実に放電することができる点、及び、高速ターンオンのスイッチ素子であるSW1、SW3を使って高速に充電を行うことができる点にあり、このため、図5のように立ち上がり時間、立ち下がり時間の非常に速いパルス信号を得ることができる。

【0027】上記の方法により得られる放電において、対向電極間の放電電流密度は、0.2～300mA/cm<sup>2</sup>となされていることが好ましい。

【0028】上記放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間における電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値をいい、電極として平行平板型のものをを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。本発明では電極間にパルス電界を形成するため、パルス状の電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピークピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

【0029】大気圧近傍の圧力下でのグロー放電では、下記に示すように、放電電流密度がプラズマ密度を反映し、表面処理効果を左右する値であることが、本発明者らの研究により明らかにされており、電極間の放電電流密度を前記した0.2～300mA/cm<sup>2</sup>の範囲とすることにより、均一な放電プラズマを発生して良好な表面処理を行うことができる。

【0030】本発明1においては、放電プラズマ処理を行うに当たり、放電空間中に2種以上の相異なる処理用ガスを、その混合比率を連続的に変化させながら供給する。

【0031】上記処理用ガスは、放電空間中で励起分解し、基材上に薄膜を形成するものであれば特に限定されず、この選択により任意の処理が可能である。

【0032】上記処理用ガスとして、金属含有ガスが好適に使用できる。金属としては、例えば、Al、As、Bi、B、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Au、In、Ir、Hf、Fe、Pb、Li、Na、Mg、Mn、Hg、Mo、Ni、P、Pt、Po、Rh、Sb、Se、Si、Sn、Ta、Te、Ti、V、W、Y、Zn、Zr等の金属が挙げられ、該金属を含有する処理用ガスとしては、金属有機化合物、金属ハロゲン化合物、金属水素化合物、金属ハロゲン化合物、金属アルコキシド等の処理用ガスが挙げられる。これらは単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

【0033】上記金属がSiである場合、例えば、テトラメチルシラン [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]、ジメチルシラン [S

6

i(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]、テトラエチルシラン [Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]等の有機金属化合物；4フッ化珪素 (SiF<sub>4</sub>)、4塩化珪素 (SiCl<sub>4</sub>)、2塩化珪素 (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)等の金属ハロゲン化合物；モノシラン (SiH<sub>4</sub>)、ジシラン (SiH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub>)、トリシラン (SiH<sub>3</sub>SiH<sub>2</sub>SiH<sub>3</sub>)等の金属水素化合物；テトラメトキシシラン [Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]、テトラエトキシシラン [Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]、トリエトキシメチルシラン [SiCH<sub>3</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]等の金属アルコキシドなどが挙げられる。これらは単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。

【0034】上記金属がTiである場合、例えば、テトラメチルチタン [Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]、ジメチルチタン [Ti(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]、テトラエチルチタン [Ti(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]等の有機金属化合物；4フッ化珪素 (TiF<sub>4</sub>)、4塩化珪素 (TiCl<sub>4</sub>)、2塩化珪素 (TiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)等の金属ハロゲン化合物；モノチタン (TiH<sub>4</sub>)、ジチタン (TiH<sub>3</sub>TiH<sub>3</sub>)、トリチタン (TiH<sub>3</sub>TiH<sub>2</sub>TiH<sub>3</sub>)等の金属水素化合物；テトラメトキシチタン [Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]、テトライソプロポキシチタン [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]等の金属アルコキシドなどが挙げられる。これらは単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。上記の金属含有ガスに於いて、安全性を考慮して、金属アルコキシドや金属ハロゲン化合物などの常温、大気中で発火、爆発など危険性がないものが好ましく、腐食性、有害ガスの発生点から、金属アルコキシドが好適に使用される。

【0035】上記の金属含有ガスが気体であれば、放電空間にそのまま導入することができるが、液体、固体状であれば、気化装置を経て放電空間に導入すればよい。このような処理用ガスをを用いることによりSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>等の金属酸化物薄膜を形成させ、基材表面に電気的、光学的機能を与えることができる。

【0036】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガス単独の雰囲気よりも、希釈ガスで薄められた雰囲気中で処理を行うことが好ましい。希釈ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。処理用ガスが液体で、沸点が高い場合には、加熱するか、超音波を利用した気化器で気化し、大量の希釈ガスで希釈して用いるのが好適である。

【0037】なお、希釈ガスとしては電子を多く有する化合物のほうがプラズマ密度を高め高速処理を行う上で有利である。しかし、アルゴン又は窒素が、入手が容易で、安価である点で好適である。又、希釈ガスをを用いる場合、処理用ガスの濃度は0.01～10体積%であることが好ましい。また、処理用ガスとして金属アルコキシドを使用する場合には、有機成分が少ない緻密な金属酸化物薄膜を形成するためには、酸素ガスを添加しても

(5)

7

よい。

【0038】さらに、上記処理用ガスとしてフッ素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有重合膜を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることが出来る。

【0039】また、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を堆積させることもできる。

【0040】本発明で得られる傾斜機能材料を、光学用途に利用する場合には、上記の処理用ガスとして上記の中からTiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>などの高屈折率の膜を形成する処理用ガス、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、フッ素系薄膜などの低屈折率の膜を形成する処理用ガスを、上記した処理用ガスから適宜選択して用いればよい。

【0041】なお、本発明1において、対向電極間に印加する電界強度を連続的に異なるようにしてもよい。

【0042】請求項2記載の傾斜機能材料の製造方法（以下、「本発明2」という）は、大気圧近傍の圧力下で、一对の対向電極間に基材を配置し、該対向電極間に電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1～100kV/cmのパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、処理時間中に2種以上の相異なる処理用ガスのうち、少なくとも一の処理用ガスで満たされた放電空間中に他の処理用ガスを供給して置換させながら供給するものである。

【0043】本発明2において、処理時間中に2種以上の相異なる処理用ガスのうち、少なくとも一の処理用ガスで満たされた放電空間中に他の処理用ガスを供給して置換させながら供給すること以外は、本発明1と同様である。

【0044】上記相異なる処理用ガスの組み合わせとしては、先にプラズマ空間に供給する処理用ガスを

(a)、後から置換する処理用ガスを(b)とすると、例えば(1)プラスチック基材上に密着性のよい撥水性の膜を形成する場合、(a)不飽和アルコール系モノマー、アクリレート系モノマーなどのモノマーガスと

(b) C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>などの不飽和フッ化炭素ガス、(2) TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>などの高屈折率の膜を合成するには、

(a) テトライソプロピルオルトチタン（ジルコン）等の金属アルコキシドと(b) メチルエチルオルトシリケート、エトキシド(3) 金属基材に、密着性良く耐蝕性の強いSiC膜を形成する場合(a) シラン、(b) シランとメタン、エタン等の炭化水素との混合ガスなどが挙げられる。

【0045】上記相異なる処理用ガスの供給速度は、所望とする傾斜薄膜の組成や膜圧、置換に要する時間や電極の大きさ等によって適宜決定されるが、速過ぎると直ちに処理用ガスが置換され、所望の傾斜薄膜が得られないことがあるので、30SLM以下が好ましい。

【0046】請求項3記載の傾斜機能材料の製造方法

8

（以下、「本発明3」という）は、大気圧近傍の圧力下で、一对の対向電極間に基材を連続的に移動するように配設し、該対向電極間に処理用ガスを導入するとともに、電圧立ち上がり時間が10大気圧近傍の圧力下で、一对の対向電極間に基材が配置され、該対向電極間に電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1～100kV/cmのパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、放電空間中に2種以上の相異なる処理用ガスを、複数の処理用ガス導入部よりガス導入部毎に相異なった比率で供給するものである。

【0047】本発明3において、一对の対向電極間に基材を連続的に移動するように配設すること、処理時間中に2種以上の相異なる処理用ガスを、複数の処理用ガス導入部より互いに相異なった比率で供給すること以外は、本発明1及び2と同様である。

【0048】（作用）本発明1の傾斜機能材料の製造方法は、大気圧近傍の圧力下で、一对の対向電極間に基材が配置され、該対向電極間に電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1～100kV/cmのパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、放電空間中に2種以上の相異なる処理用ガスを、その混合比率を連続的に変化させながら供給するものであるから、パルス化された電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられ、ヘリウム等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、放電空間中に存在する気体の種類を問わず、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0049】さらに本発明1によれば、急峻な電圧印加により、効率よく反応ガスの分圧を大きくとれるので、傾斜機能材料を高速に製造できる。そして2種以上の相異なる処理用ガスを、その混合比率を連続的に変化させながら供給することにより、処理用ガスの流量比に応じた元素比を有する薄膜を基材上に高速に製膜できる。このようにして得られた傾斜機能材料は、厚み方向に組成が連続して変化しており、製膜時の応力集中がないため、基材と薄膜との密着性し優れ、膜自身も明確な界面が存在しない傾斜機能材料を得ることができる。

【0050】本発明2の傾斜機能材料の製造方法は、大気圧近傍の圧力下で、一对の対向電極間に基材を配置し、該対向電極間に電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1～100kV/cmのパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、処理時間中に2種以上の相異なる処理用ガスのうち、少なくとも一の処理用ガスで満たされた放電空間中に他の処理用ガスを供給して置換させながら供給するものであるから、本発明1の作用に加えて、厚み方向に組成が急峻に変化する傾斜機能材を得ることができる。

【0051】本発明3の傾斜機能材料の製造方法は、大

(6)

9

気圧近傍の圧力下で、一对の対向電極間に基材を連続的に移動するように配設し、該対向電極間に処理用ガスを導入するとともに、電圧立ち上がり時間が10大気圧近傍の圧力下で、一对の対向電極間に基材が配置され、該対向電極間に電圧立ち上がり時間が100 $\mu$ s以下、電界強度が1~100kV/cmのパルス状の電圧を印加して、放電プラズマ処理を行うに当たり、放電空間中に2種以上の相異なる処理用ガスを、複数の処理用ガス導入部よりガス導入部毎に相異なった比率で供給するものであるから、本発明1の作用に加えて、連続的に傾斜機能材料を製造することができ、生産性が向上する。

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、図面に基づいて詳しく説明する。図6は、本発明1又は2の傾斜機能材料を製造するための装置の一例を示した模式断面図である。

【0052】図6に示すように、本発明1または2の傾斜機能材料を製造するための装置は、容器2の中に、1対の対向電極3、4が設けられ、上部電極3はパルス電源1に電気的に接続され、下部電極4は接地されており、上部電極3と下部電極4の間にパルス電圧が印加されるようになされている。基材5は、下部電極4上に載置され、上記パルス電圧により放電区間10にプラズマが発生するようになされている。

【0053】上部電極3と、基材5の表面には、処理用ガス導入部6が設けられ、2種の処理用ガス供給部7、72から、流量制御部8によりそれぞれの処理用ガス混合比率を連続的に変化するようになされている。

【0054】図9は、本発明3の傾斜機能材料を製造するための装置の一例を示した模式断面図である。

【0055】図9に示すように、本発明の傾斜機能材料を製造するための装置は、容器12の中に、1対の対向電極13、14が設けられ、上部電極13はパルス電源11に電気的に接続され、下部電極14は接地されており、上部電極13と下部電極14の間にパルス電圧が印加されるようになされている。基材15は、繰り出しロール19から下部電極14上に導入される。

【0056】一方、対向電極13、14の入口側及び出口側には、処理用ガス導入部16、162が設けられ、処理用ガス供給部17、172から、流量制御部18、182を介して、処理用ガス導入部16、162から、放電区間20に2種類の処理用ガスを連続的に供給するようになされている。上記基材15は、処理用ガスにパルス電圧を印加することにより発生したプラズマ中を走行し、基材15表面に傾斜機能薄膜が形成され、巻き取りロール192で巻き取られる。なお、容器12の基材15入口及び出口にはシール機構110がそれぞれ設けられ、基材15によって容器12内に巻き込まれる大気を遮断している。

【0057】図10は、本発明3の傾斜機能材料を製造するための装置の別の例を示した模式断面図である。

10

【0058】図10に示すように、本発明の傾斜機能材料を製造するための装置は、容器22の中に、1対の対向電極23、24が設けられ、上部電極23はパルス電源21に電気的に接続され、下部電極24は接地されており、上部電極23と下部電極24の間にパルス電圧が印加されるようになされている。基材25は、繰り出しロール29から下部電極24上に導入される。

【0059】一方、上部電極23の側面には、処理用ガス導入部26a、26b、26c、26dが設けられ、処理用ガス供給部27、272から、流量制御部28a、28b、28c、28dを介して、処理用ガス導入部反応ガス26a、26b、26c、26dから、上部電極23と基材25との間に2種類の処理用ガスを4種類の組成で連続的に供給するようになされている。なお、図10においては、上記処理用ガス供給部27は流量制御部28a、28b、28cを介して、処理用ガス導入部26a、26b、26cに第1のガスを所定の比率で供給し、処理用ガス供給部272は流量制御部28b、28c、28dを介して、処理用ガス導入部26b、26c、26dに第2のガスを所定の比率で供給するようになされている。

【0060】上記基材25は、処理用ガスにパルス電圧を印加することにより発生したプラズマ中を走行し、基材25表面に傾斜機能薄膜が形成され、巻き取りロール292で巻き取られる。なお、容器22の基材25入口及び出口にはシール機構210がそれぞれ設けられ、基材25によって容器22内に巻き込まれる大気を遮断している。

【0061】図11は、本発明3の傾斜機能材料を製造するための装置のさらに別の例を示した模式断面図である。

【0062】図11に示すように、本発明の傾斜機能材料を製造するための装置は、容器32の中に、4個の上部電極33a、33b、33c、33dが一定間隔で配設され、下部電極34と対向して設けられている。上部電極33a、33b、33c、33dはパルス電源31に電気的に接続され、下部電極34は接地されており、上部電極33と下部電極34の間にパルス電圧が印加されるようになされている。基材35は、繰り出しロール39から下部電極34上に導入される。

【0063】一方、対向電極各上部電極の基材35導入側にはそれぞれ、処理用ガス導入部36a、36b、36c、36dが設けられ、処理用ガス供給部37、372から、流量制御部38a、38b、38c、38dを介して、処理用ガス導入部36a、36b、36c、36dから、上部電極33と基材35との間の放電区間に2種類の処理用ガスを4種類の組成で連続的に供給するようになされている。なお、図11においては、上記処理用ガス供給部37は流量制御部38a、38b、38cを介して、処理用ガス導入部36a、36b、36c



(7)

11

に第1のガスを所定の比率で供給し、処理用ガス供給部372は流量制御部38b、38c、38dを介して、処理用ガス導入部36b、36c、36dに第2のガスを所定の比率で供給するようになされている。上記処理用ガス供給部37は処理用ガス導入部36a、36b、36cに第1のガスを所定の比率で供給し、処理用ガス供給部372は処理用ガス導入部36b、36c、36dに第2のガスを所定の比率で供給される。

【0064】上記基材35は、処理用ガスにパルス電圧を印加することにより発生したプラズマ中を走行し、基材35表面に傾斜機能薄膜が形成され、巻き取りロール392で巻き取られる。なお、容器32の基材35入口及び出口にはシール機構310がそれぞれ設けられ、基材35によって容器32内に巻き込まれる大気を遮断している。

【0065】

【実施例】本発明を実施例をもってさらに詳しく説明する。なお、以下の実施例では、図3の等価回路図による電源（ハイデン研究所社製、半導体素子：IXYS社製、型番TO-247ADを使用）を用いた。

【0066】（実施例1）図6に示した装置において、上部電極3と下部電極4（SUS304製、直径80mm、厚み10mm）のそれぞれの対向面に、固体誘電体として8重量%の酸化イットリウムを含むジルコニウムの溶射膜（比誘電率16、膜厚500μm）が密着形成されているものを用いた。上部電極3と下部電極4の距離は3mmとし、基材5として5μmの多官能アクリル系ハードコート剤（大日精化社製、品番「EXF-37」）からなる皮膜が形成された厚み80μmのトリアセチルセルロースを下部電極4上に載置した。

【0067】次いで、アルゴンガスを、760 Torrになるまで導入した後、テトライソプロポキシチタンを処理用ガス供給部7から0.5体積%になるように、3SLMのアルゴンガスで希釈し、処理用ガス導入部6

【図7に示す整流機構を備えており、図7(a)は電極に平行に切断した断面図であり、図7(b)は(a)中のb-b断面図である】より、上部電極3と基材5の間に導入し、上部電極3と下部電極4間に立ち上がり速度1μs、周波数8kHz、印加電圧±3kVのパルス電圧をパルス電源1より印加し、放電プラズマを発生させた。

【0068】一方、処理用ガス供給部7からテトラエトキシシランを徐々に供給し、テトライソプロポキシチタンを供給後1分間の間に、テトライソプロポキシチタンがテトラエトキシシランに連続的に置換されるように流量制御部8で混合比率を調整した。

【0069】その結果、多官能アクリル系ハードコート皮膜上に3000Åの膜が形成された傾斜機能材料を得た。得られた傾斜機能材料の表面に形成された薄膜を、アルゴン雰囲気下で放電してエッチングしながらオー

12

ェ電子分光法で厚み方向に測定し、結果を図8に示した。図8に示したように表面から基材にかけて、連続的にSiO<sub>2</sub>からTiO<sub>2</sub>に変化していることがわかる。

【0070】（実施例2）図6に示した装置において、上部電極3と下部電極4を、SUS304製、幅350mm、長さ100mm、厚み20mmとした。まず、アルゴンガスを、760 Torrになるまで容器2内に導入した後、アルゴンガスで希釈された0.5体積%のテトライソプロポキシチタンを処理用ガス導入部6から760 Torrになるまで、上部電極3と基材5の間の放電空間（容積70cm<sup>3</sup>）に導入し、その後、アルゴンガスで希釈された0.5体積%のテトラエトキシシランを処理用ガス導入部6から、流量100sccmで供給しながらパルス電圧を印加して1分間処理を行い、基材5上に2000Åの膜が形成された傾斜機能材料を得た。得られた傾斜機能材料の表面に形成された薄膜を、実施例1と同様にしてオージェ電子分光法で厚み方向に測定したところ、連続的にSiO<sub>2</sub>からTiO<sub>2</sub>に変化していた。

【0071】（実施例3）図9に示した装置を用い（対向電極13、14の寸法は、実施例2と同じ）、アルゴンガスを、760 Torrになるまで容器12内に導入した後、アルゴンガスで希釈された0.5体積%のテトライソプロポキシチタンを処理用ガス導入部16から3SLMで、アルゴンガスで希釈された0.5体積%のテトラエトキシシランを処理用ガス導入部162から3SLMで、上部電極13と基材15の間の放電区間20中に導入したこと、基材15を、繰り出しロール19から下部電極14上に導入し、巻き取りロール92で巻き取ることににより1m/minで移動させながら、基材15上に2000Åの膜が形成された傾斜機能材料を得た。得られた傾斜機能材料の表面に形成された薄膜を、実施例1と同様にしてオージェ電子分光法で厚み方向に測定したところ、連続的にSiO<sub>2</sub>からTiO<sub>2</sub>に変化していた。なお、搬送方向に50cm間隔で測定したところ、略同様の結果を得た。

【0072】（実施例4）図10に示した装置を用い（対向電極23、24の寸法は、実施例2と同じ）、アルゴンガスを、760 Torrになるまで容器22内に導入した後、0.5体積%のテトライソプロポキシチタンを処理用ガス導入部26aから、0.3体積%のテトライソプロポキシチタンと0.2体積%のテトラエトキシシランを処理用ガス導入部26bから、0.2体積%のテトライソプロポキシチタンと0.3体積%のテトラエトキシシランを処理用ガス導入部26cから、0.5体積%のテトラエトキシシランを処理用ガス導入部26dから、それぞれアルゴンガスで希釈して3LMの流量で、上部電極23と基材25の間に導入したこと以外は実施例3と同様にして、基材25上に2000Åの膜が形成された傾斜機能材料を得た。なお、処理用ガス導入

(8)

13

部26a~26dは25mm間隔で設けられている。得られた傾斜機能材料の表面に形成された薄膜を、実施例1と同様にしてオージェ電子分光法で厚み方向に測定したところ、連続的に $\text{SiO}_2$ から $\text{TiO}_2$ に変化していた。

【0073】(実施例5)図11に示した装置を用いたこと以外は、実施例4と同様にして、基材55上に2000Åの膜が形成された傾斜機能材料を得た。なお、処理用ガス導入部36a~36dは25mm間隔で、上部電極33a~33dも20mm間隔で設けられている。得られた傾斜機能材料の表面に形成された薄膜を、実施例1と同様にしてオージェ電子分光法で厚み方向に測定したところ、連続的に $\text{SiO}_2$ から $\text{TiO}_2$ に変化していた。

【0074】(比較例)図6に示した装置を用い、容器2内のガス圧力を0.1 Torrにしたこと以外は、実施例と同様にして多官能アクリル系ハードコート皮膜上に薄膜を形成させた。得られた薄膜は連続的に $\text{SiO}_2$ から $\text{TiO}_2$ に変化しているが膜厚は250Åであった。

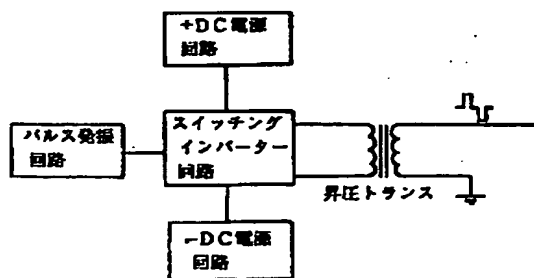
【0075】

【発明の効果】本発明1の傾斜機能材料の製造方法は上述の如き構成となされているので、基材上に効率よく傾斜機能薄膜を被覆でき、且つ、高度の真空度を必要とせず、大気圧近傍でプラズマ放電を行うことにより、高速で薄膜を形成できる。

【0076】本発明2の傾斜機能材料の製造方法は上述の如き構成となされているので、基材上に効率よく傾斜機能薄膜を被覆でき、且つ、高度の真空度を必要とせず、大気圧近傍でプラズマ放電を行うことにより、高速で薄膜を形成できる。

【0077】本発明3の傾斜機能材料の製造方法は上述の如き構成となされているので、長尺基材でも連続的に

【図3】



14

傾斜機能薄膜を被覆でき、且つ、高度の真空度を必要とせず、大気圧近傍でプラズマ放電を行うことにより、高速で薄膜を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】パルス電界の例を示す電圧波形図である。

【図2】パルス継続時間の説明図である。

【図3】パルス電界を発生させる電源のブロック図である。

【図4】パルス電界を発生させる電源の等価回路図である。

【図5】パルス電界の動作表に対応する出力パルス信号の図である。

【図6】本発明1及び2の傾斜機能材料を製造するための装置の一例を示した模式断面図である。

【図7】実施例で使用した処理用ガス導入部を示し、図7(a)は電極に平行に切断した断面図であり、図7(b)は(a)中のb-b断面図である。

【図8】実施例1で得られた傾斜機能材料の厚み方向の組成変化を示したグラフである。

【図9】本発明3の傾斜機能材料を製造するための装置の一例を示した模式断面図である。

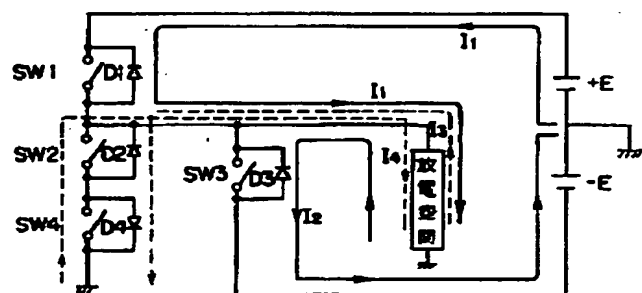
【図10】本発明3の傾斜機能材料を製造するための装置の別の例を示した模式断面図である。

【図11】本発明3の傾斜機能材料を製造するための装置のさらに別の例を示した模式断面図である。

【符号の説明】

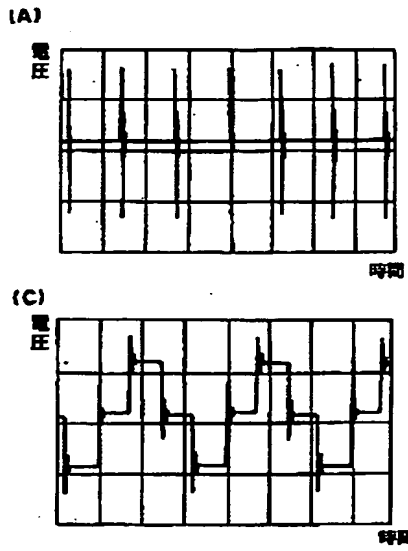
- 1、11、21、31 パルス電源
- 2、12、22、32 容器
- 3、13、23、33 上部電極
- 4、14、24、34 下部電極
- 5、15、25、35 基材
- 6、16、26、36 処理用ガス導入部

【図4】

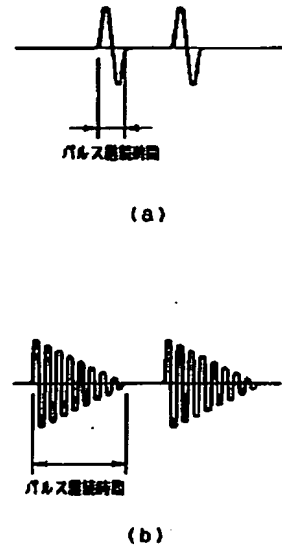


(9)

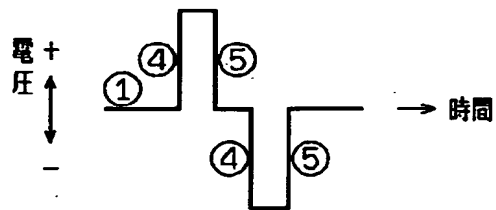
【図1】



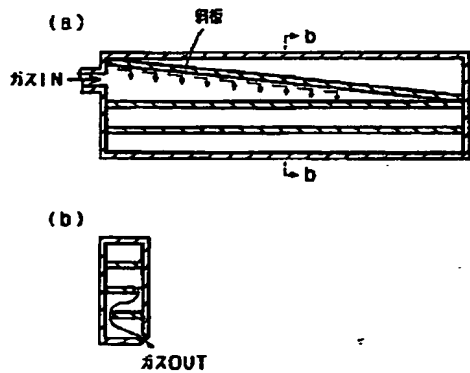
【図2】



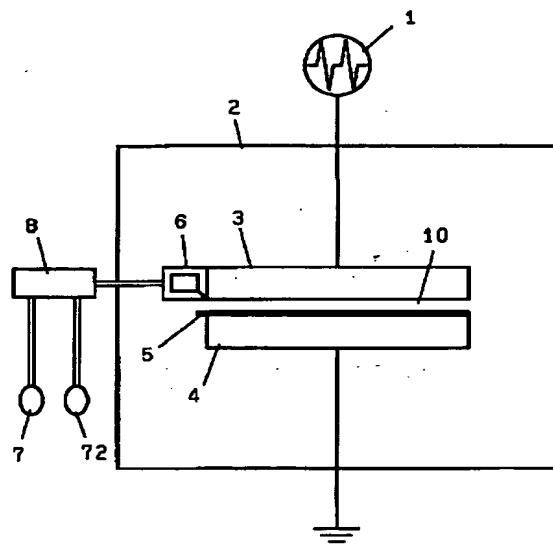
【図5】



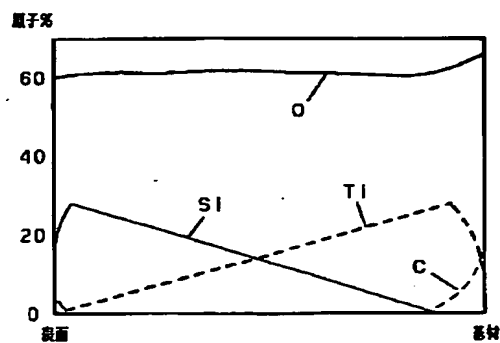
【図7】



【図6】

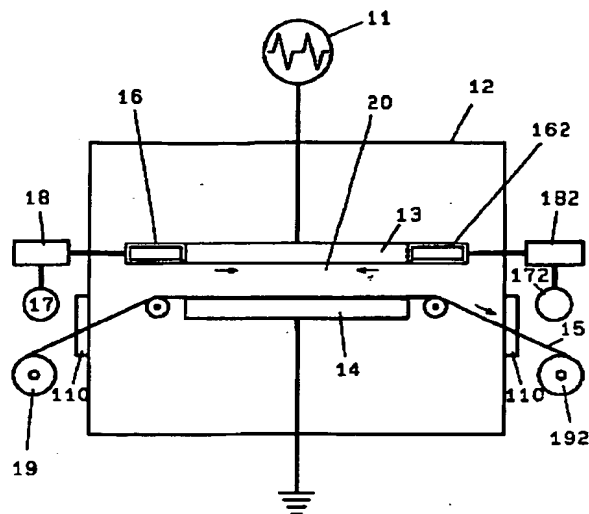


【図8】

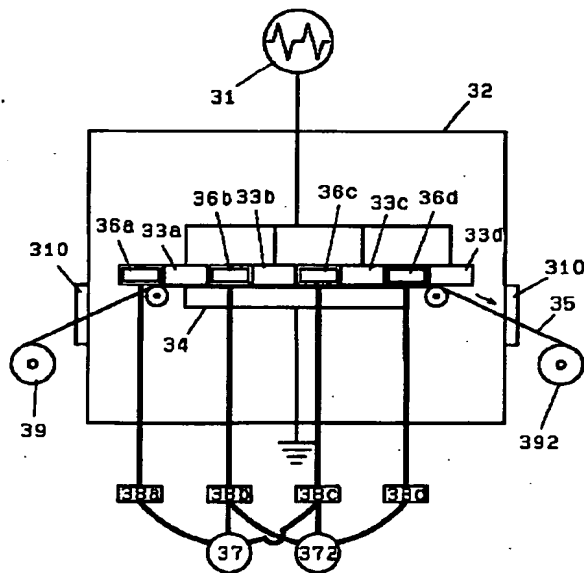


(10)

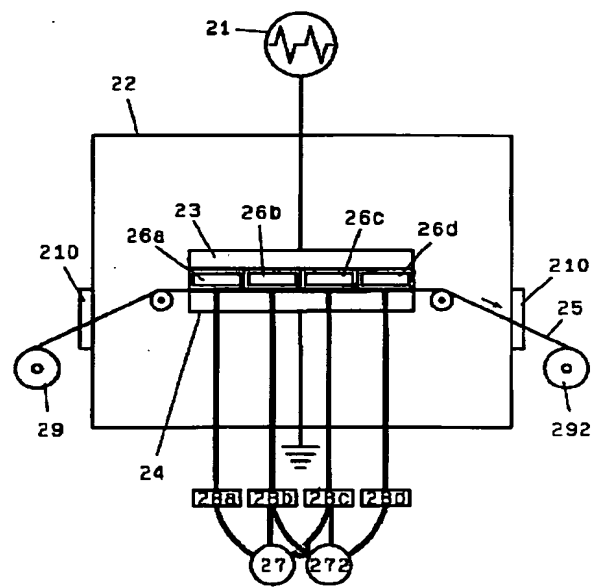
【図9】



【図11】



【図10】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2K009 AA02 AA15 BB02 BB06 BB12  
 BB13 BB14 BB24 CC02 CC03  
 CC42  
 4K030 AA06 AA09 AA11 BA44 BA46  
 BB11 EA01 FA03 GA14 JA06  
 JA09 JA11 JA17